

## 高溫改質氮摻雜二氧化鈦光催化吸附現象差異之研究

陳奕宏、陳奕帆、蘇恆賢、蔡政賢\*

國立高雄應用科技大學化學工程與材料工程系

高雄市三民區建工路415號

### 摘要

本研究將未改質過的二氧化鈦粉末放入管狀高溫爐於固定溫度500 °C下，通入氮氣改質，分別恆溫0.5、1、2及5 hr，將改質與未改質的二氧化鈦粉末鍛燒於載玻片上，以亞甲基藍進行光降解實驗，並藉由紫外與可見光光譜儀(UV-Vis) 量測不同時間下之可見光光催化效率，發現暗室時不同鍛燒時間之粉體有明顯的吸附力差異。

照射可見光後，結果顯示：粉體吸附力與光催化效率均以恆溫5 hr之樣品最為明顯，其次為2 hr與1 hr，且均明顯優於商品P25。BET結果顯示，粉體為中孔洞結構，改質後樣品的比表面積與孔體積的分布並無太大差異，與吸附力沒有明顯關係。但UV-Vis光譜顯示改質過後的二氧化鈦粉末隨著鍛燒時間越長，有明顯的紅移現象，吸收波長位置位移至425 nm (5 hr)，鍛燒2 hr位移至420 nm，鍛燒1 hr與P25均為410 nm，表示鍛燒時間愈久，摻氮含量持續增加，可使改質後的二氧化鈦粉末在可見光下進行光催化反應。除此之外，XRD分析結果顯示，改質時間越長，由銳鈦礦轉變為金紅石晶相的比例一直上升，此金紅石相的增加是否為提升吸附力與光催化效率的主要因素，有待進一步研究探討。

**關鍵詞：**二氧化鈦、光觸媒、氮摻雜、鍛燒、吸附度、光降解、紅移、比表面積

## The Difference between Adsorption Capacity for N-Doping TiO<sub>2</sub> at Various Calcination Time

YI-HONG CHEN, I-FAN CHEN, HENG-HSIEN SU, CHENG-HSIEN TSAI\*

*Department of Chemical and Materials Engineering, National Kaohsiung University Of Applied Sciences  
No. 415, Chien Kung Rd., Sanmin Dist, Kaohsiung 80778, Taiwan*

### ABSTRACT

TiO<sub>2</sub> has been extensively studied as a photocatalytic material because of its unique properties. However, its application has been mainly limited to UV light due to its large band gap. Hence, TiO<sub>2</sub> powders were calcinated at 500 °C for doping N atoms to be visible-light-driven photocatalysts. The calcination time was set at 0.5 hr (TiO<sub>2</sub>-0.5hr sample), 1 hr (TiO<sub>2</sub>-1hr sample), 2 hr (TiO<sub>2</sub>-2hr sample) and 5 hr (TiO<sub>2</sub>-5hr sample), respectively. Then the adsorption capacity in dark and the photocatalytic

performance under light has been processed by the degradation of methylene blue. We can find that adsorption of photocatalytic experiment has significant differences when samples are.

The results showed that the TiO<sub>2</sub>-5hr sample has the largest adsorption capacity and the highest photocatalytic performance, followed by TiO<sub>2</sub>-2hr, TiO<sub>2</sub>-1hr, and commercial P25 samples. The BET analysis showed that TiO<sub>2</sub> is porous structure and the pore is medium size. The surface area and pore volume distribution of modified samples didn't have obvious different with P25, resulting in the unrelated with the adsorption capacity. However, the red shift phenomenon was obtained. The absorption wavelength of modified samples increased with the increasing calcination time, from 410 nm (for P25 and TiO<sub>2</sub>-1hr sample), 420 nm (for TiO<sub>2</sub>-2hr sample), and 425 nm (for TiO<sub>2</sub>-5hr sample). In addition, the XRD patterns showed that the modified powders has a higher content of rutile phase as the increased calcination time. However, the relationship between the content of rutile phase and the adsorption capacity with the photocatalytic would need to be studied further.

**Key Words:** TiO<sub>2</sub>, photocatalyst, nitrogen-doped, calcine, adsorption, photodegradation, red shift, surface area

## 一、前言

隨著科技的進步，以及工業的發展，人們對於環境的污染也日益嚴重。因此發展以半導體光觸媒技術為主的綠色科技也更加受到人們的重視。其中已無機材料的二氧化鈦 (Titanium dioxide, TiO<sub>2</sub>) 最受重視，當其透過光照射，會產生電子-電洞對 (electron-hole pair)，可產生強大的氧化及還原自由基，將有害的有機化學物質，進而分解成無毒害的或低毒性的小分子，再由二氧化鈦超親水的特性，當油污附著於基材表面，只要滴水，水會浸漬到污染物底下將污染物浮起，即可維持表面清潔[1, 2]。

奈米粉末或薄膜的二氧化鈦可見光化光觸媒，極具環境、能源與民生的應用價值。製備上以液相法容易施行，但反應時間長(1-24 hr)、易殘留碳、前驅物成本高；氣相燃燒法雖然速度快，但不易控制操作參數與粒徑分布。而且，傳統的改質方法需要分為摻雜(或置換)、沈積等兩階段以上的繁瑣步驟進行。

具有光觸媒特性的材料有很多種，例如：砷化鎵 (GaAs)、硫化鎘 (CdS)、碳化矽(SiC)、氧化鎢(WO<sub>3</sub>)、氧化鋅(ZnO)及二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>, titania)等。長久以來，銳鈦礦與金紅石相二氧化鈦最常做為油漆中的白色顏料與遮光劑 (opacifier)，其次是做為觸媒與聚合物的填充料。由於TiO<sub>2</sub> 具備光照後不發生光腐蝕、耐酸鹼性好、化學性質穩定、無毒性、價格低廉等優點，因此成為最有潛力的光觸媒材料，可應用於環境、能源與民生用途。

環境用途方面，二氧化鈦可用於空氣或廢水的淨化、消毒及除臭[3]，以及有機物、無機物或生物性污染物的降解，例如：染料、農藥、殺蟲劑、氮氧化物、細菌及病毒等[4, 5]。

除了分解環境污染物外，二氧化鈦亦可用於產氫[6]、敏化太陽能電池[7]、觸媒[8]、氣體感測器[9]、微電子[10]，以及做為化學阻障層，對抗生醫植入物的離子釋放[11] 等。

二氧化鈦由相型態分為銳鈦礦 (Anatase)、金紅石 (Rutile)及板鈦礦 (brookite)，前兩者為正方晶系，後者為斜方晶系。由於板鈦礦結構不穩定，因此很少被應用；反之，銳鈦礦與金紅石則廣泛用於製造白色顏料[12]。

在光催化方面，銳鈦礦相優於金紅石相，其原因是因為銳鈦礦能隙為3.2 eV，在紫外光380 nm波長以下照射，電子從價帶躍遷至導帶，產生電子電洞對，將氧氣及水分子氧化還原成極具活性的 OH·及 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>，有效產生光觸媒作用，其基本反應如下[6]：

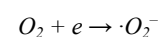
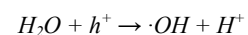
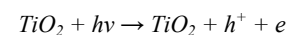


表1 為銳鈦礦與金紅石的物理性質與化學性質的區別 [13]：

表1. 銳鈦礦與金紅石的物理及化學性質比較

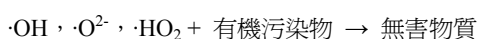
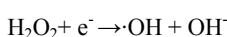
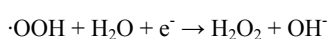
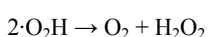
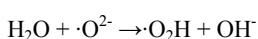
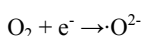
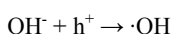
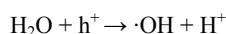
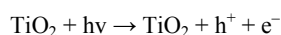
性質	銳鈦礦	金紅石
結晶系	正方晶系	正方晶系
比重 (g/cm <sup>3</sup> )	3.9	4.2
折射係數	2.52	2.71
硬度 (Mohs 標度)	5.5-6.0	6.0-7.0
介電常數 (ε)	31	114
能隙 (eV)	3.2	3.0

目前商業用的光觸媒以未改質二氧化鈦為主，其量子產率偏低、須紫外光( $\lambda < 365 \text{ nm}$ )產生電子電洞對、再結合速率高、僅能利用太陽光的 3-5%，因此系統效率低、總反應速度慢[14, 15]。為提升二氧化鈦光催化效率，因此需提升電子電洞對分離時間及延伸吸收光至可見光區(400-700 nm)，常見的方法有摻雜金屬或非金屬元素、染料敏化，以及沈積金屬奈米粒子。

藉由摻雜(doping)或置換(substitution)非金屬元素，如C, N, F, P或S至二氧化鈦中，可讓TiO<sub>2</sub>中的O2p軌域和N2p軌域重疊，減少能間隙(energy band gap)，進而吸收能量較低的可見光[16, 17]。其中以N原子的摻雜最為普遍利用，結果顯示增加氮含量確實可以提升可見光照射下的光催化活性[18-22]。

光觸媒(Photocatalyst)是靠光子(Photon)的激發產生電子與電洞，然後經由電子的轉移以促使催化作用進行，將周圍的氧氣或水分子激發形成極具活性的OH·及·O<sub>2</sub>自由基，藉由這些自由基分解對人體或環境有害的有機或無機物質[23]。

光觸媒反應途徑主要如下[24]：



## 二、實驗方法

本實驗所使用的藥品及材料名稱，如表2所示：

表2. 實驗材料及藥品

材料及藥品名稱	純度	廠牌
無水氧化鈦 (Titanium Oxide)	99%	景明化工
亞甲基藍 (Methylene Blue)	99.9%	台安
氮氣 (N <sub>2</sub> )	99.9%	亞東
乙醇 (Ethanol)	95%	高怡

本研究使用管狀高溫爐，通入氮氣對二氧化鈦粉末進行改質，氮氣純度99.9%，再以改質後的粉末做特性分析與光催化實驗。光催化實驗的樣品製備，秤取約25 g未改質的TiO<sub>2</sub>粉末以乙醇震盪分散於載波片上，以烘箱烘乾以後再放入管狀高溫爐裡鍛燒至500 °C，並分別恆溫0.5 hr、1 hr、2 hr與5 hr，將這些樣品分別命名為TiO<sub>2</sub>-0.5hr、TiO<sub>2</sub>-1hr、TiO<sub>2</sub>-2hr、TiO<sub>2</sub>-5hr。接著對亞甲基藍溶液做光降解的實驗。先做25 min的暗室實驗，以UV-Vis量測其吸收度，每5 min量測一次吸收度，再以可見光燈管照射約50 min，每10 min量測一次吸收度。特性分析的樣品製備部分為秤取約25 g未改質的TiO<sub>2</sub>粉末，後的P25粉末放入管狀高溫爐裡鍛燒至500 °C，並分別恆溫0.5 hr、1 hr、2 hr與5 hr，接著以BET、UV-Vis及XRD做特性分析。

## 三、結果與討論

### (一) 光催化效率比較

隨著鍛燒恆溫的時間越長，MB 去除率(吸附度)有明顯的增加。由 25 min 的暗室實驗結果得知，樣品的吸附力優異程度隨著鍛燒恆溫的時間越久，有越明顯的吸附效果：TiO<sub>2</sub>-5hr 對 MB 的吸附力將近 40%，TiO<sub>2</sub>-2hr 約為 31%，TiO<sub>2</sub>-1hr 約為 25%，TiO<sub>2</sub>-0.5hr 約為 11%，P25 只有約 4%。藉由可見光燈管照射來降解亞甲基藍(Methylene Blue, MB)，探討二氧化鈦的光催化效率。暗室實驗 25 min 以後，開啓可見光燈管，做光催化實驗，每 10 min 量測一次吸收度，可以發現照光後，每個樣品的吸附度比起未改質的 P25，都有大幅度的提升。由圖 1 所示，當照光反應 50 min 後，各樣品的 MB 去除率逐漸接近，分別達到 87%

(TiO<sub>2</sub>-5hr) 、85% (TiO<sub>2</sub>-2hr) 、83% (TiO<sub>2</sub>-1hr) 、76% (TiO<sub>2</sub>-0.5hr) ，均明顯高於 TiO<sub>2</sub> 對 MB 的去除率(<10%)。

結果顯示：鍛燒摻氮的時間主要影響N-TiO<sub>2</sub>在暗室時對MB的吸附力，但不論鍛燒時間長短(0.5~5 hr) ，對光催化效率均優於P25，但彼此間沒有明顯的差異。

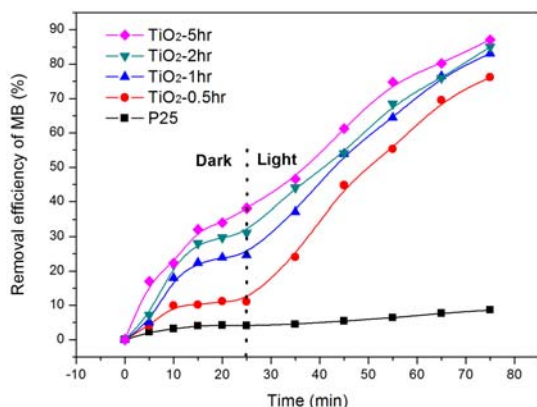


圖1. 可見光光催化效果比較圖

## (二) 紅移現象分析

由 UV-Vis 光譜儀量測是否有紅移現象，結果如圖 2 所示：紅移現象的明顯度分別為 TiO<sub>2</sub>-5hr > TiO<sub>2</sub>-2hr > TiO<sub>2</sub>-1hr ~ P25，表示隨著鍛燒恆溫時間越久，紅移現象的效果越顯著。

紅移現象分析的結果，如表4-2所示，TiO<sub>2</sub>-5hr有較明顯的紅移現象，TiO<sub>2</sub>-5hr的波長位置大約425 nm；TiO<sub>2</sub>-2hr的紅移效果中等，波長位置約為420 nm；TiO<sub>2</sub>-1hr的紅移現象則不是很明顯，與未改質過的P25差不多，波長位置約410 nm。由於TiO<sub>2</sub>-1hr沒有明顯的紅移現象，但光催化效果明顯優於P25，或許是氮摻雜量不多，且晶相受到高溫鍛燒變化所影響。

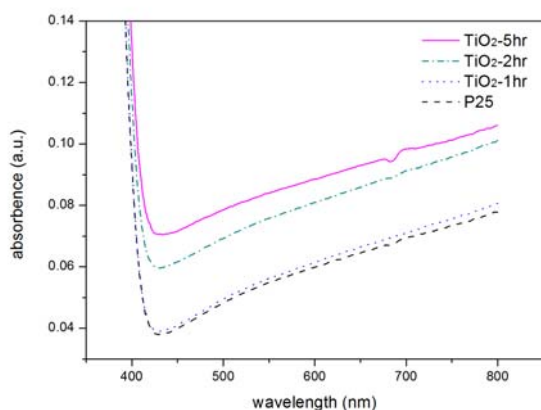


圖2. 鍛燒時間對吸收度之影響

## (三) 比表面積分析比較

Anderson 等人曾探討鍛燒的溫度對二氧化鈦粉末比表面積與孔體積的影響，由其研究結果顯示，隨著鍛燒溫度越高，二氧化鈦粉末會出現緻密的縮合現象，意即隨著鍛燒溫度越高，二氧化鈦粉末的比表面積與孔體積都會減少[25]。

表3所示，樣品都固定在相同的鍛燒溫度 (500 °C)，各個樣品的比表面積與孔體積的數值隨鍛燒時間增加略有縮小，但差異度都不大；與P25比較亦無明顯的縮小，原因有待進一步分析。

表3. 各個樣品的比表面積與孔體積比較

鍛燒摻氮時間 (hr)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	孔體積 (cm <sup>3</sup> /g)
5 (TiO <sub>2</sub> -5hr)	47.67	0.17
2 (TiO <sub>2</sub> -2hr)	49.11	0.17
1 (TiO <sub>2</sub> -1hr)	47.80	0.18
0.5 (TiO <sub>2</sub> -0.5hr)	48.83	0.19
0 (P25)	49.89	0.18

比表面積分析儀量測結果，以BJH吸附與BJH脫附的數據做圖，結果如圖3與圖4所示，BJH吸附代表一個孔洞的內孔體積，BJH脫附則為外孔體積。由圖3可看出孔徑分佈主要都在約3.5 nm的地方，每個樣品的孔體積大小也沒有太大的差異性。由圖4可看出孔徑分佈主要也都在約3.5 nm的地方，而在孔徑20~25 nm的位置也出現波峰，其原因可能是因為在加熱鍛燒或燒結時，因溫度升高而造成顆粒聚集所產生的間隙。

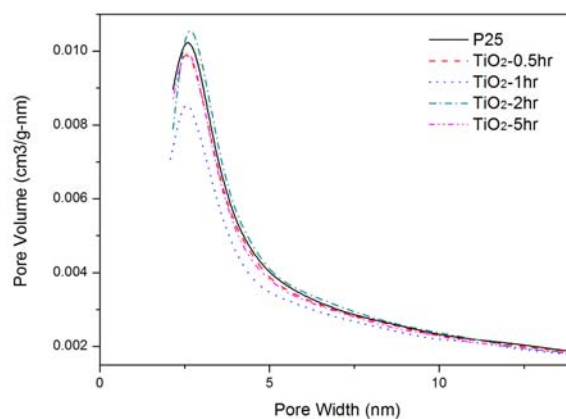


圖3. BJH吸附曲線

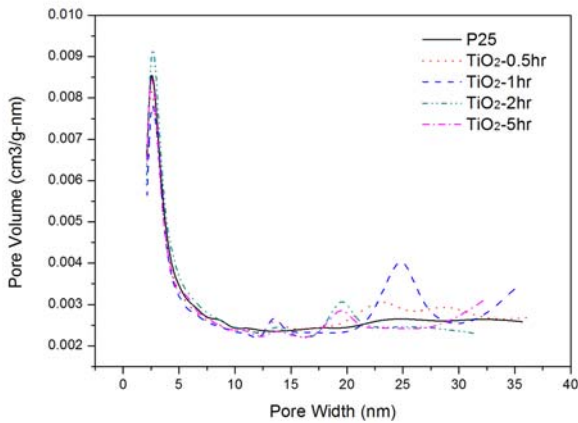


圖4. BJH脫附曲線

圖 5 為吸脫附曲線，有明顯的遲滯現象，遲滯現象的圖形種類屬於 Zylinder，但由 BJH 吸附與 BJH 脫附的圖可看出孔徑分佈的大小數值都非常接近，故所做出的吸脫附曲線之遲滯現象與其它文獻的圖相比，會比較不明顯。

本實驗所做出的孔洞類型為中孔洞結構，每個樣品的孔洞大小都差不多，不隨著通入氮氣的時間多寡而有明顯的變化。

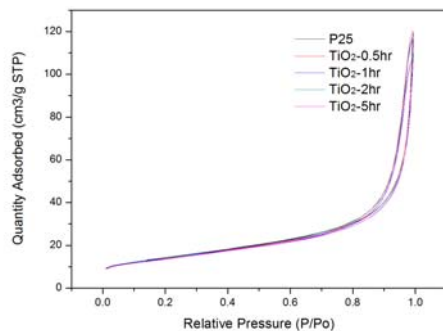


圖5. 吸脫附曲線

#### (四) 粉末晶相變化比較

圖6為改質過與未改質過的二氧化鈦在500 °C下熱處理後的XRD繞射圖，數據結果顯示，所測得的銳鈦礦 (Anatase) 與金紅石 (Rutile)波峰訊號與粉末繞射標準委員會 (Joint Committee on Power Diffraction Standards, JCPDS)所收集之資料庫比對波峰訊號做比對，皆有對應。

由於熱處理的溫度為500 °C，已達到TiO₂轉變為銳鈦礦相的溫度，且此溫度可能使少部分的銳鈦礦相轉變為金紅石相。在 2θ值為25.25°與27.40°處分別為銳鈦礦相與金紅石相的最大峰，以銳鈦礦相最大波峰值除以金紅石相最大波峰

值，可得到相對波峰強度 (Relative Peak Strength for Anatase to Rutile, RPS)。

RPS值由高至低分別為 P25 > TiO₂-0.5hr > TiO₂-5hr > TiO₂-2hr > TiO₂-1hr (表4)，RPS值越高，代表銳鈦礦相轉為金紅石相的比例就越小，隨著鍛燒恆溫的時間越久，RPS值也漸漸降低。但金紅石相比例增加是否為導致光催化效率提升的主要原因，有待進一步研究探討。

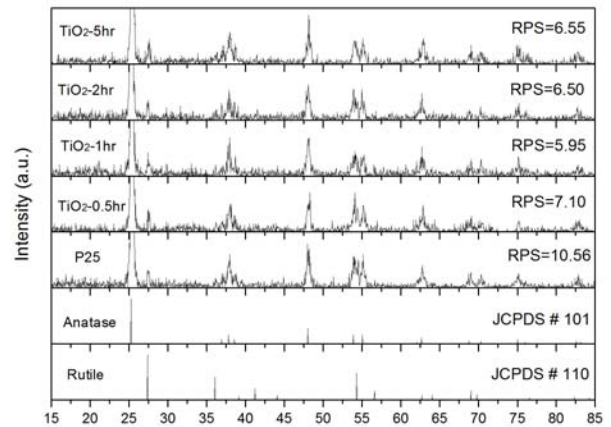


圖6. XRD比對圖

表4. 粉末晶相變化結果比較

鍛燒摻氮時間 (hr)	RPS
5 (TiO₂-5hr)	6.55
2 (TiO₂-2hr)	6.50
1 (TiO₂-1hr)	5.95
0.5 (TiO₂-0.5hr)	7.10
0 (P25)	10.56

#### 四、結論

綜合所有分析結果，光催化實驗與吸附能力隨著鍛燒 500 °C 恆溫的時間越久，而有越好的效果，最好的是 5 hr (樣品 TiO₂-5hr)，其次為 2 hr (樣品 TiO₂-2hr)，均明顯優於商品 P25。

雖然鍛燒的溫度皆為 500 °C，但比表面積與孔體積的數值都很接近，並沒有太大的差異性，且其 BJH 吸附與 BJH 脫附的數值也沒有太大的差異，皆在比表面積分析儀的誤差範圍內，故無法以比表面積與孔體積來探討光催化實驗的結果。也因為 BJH 吸附與 BJH 脫附的數值沒有相差太多，因

此所做出的吸脫附曲線圖的遲滯現象也沒有文獻上的標準圖來的明顯。

由 XRD 所做的粉末晶相變化比較，P25 的銳鈦礦含量最高。隨著慢慢升高溫度鍛燒改質二氧化鈦，銳鈦礦相轉變成金紅石相的比例也會提升，轉換的比率也應隨著恆溫時間越久而提高。本實驗結果 RPS 值由高至低分別為 P25、TiO<sub>2</sub>-0.5hr、TiO<sub>2</sub>-5hr、TiO<sub>2</sub>-2hr、TiO<sub>2</sub>-1hr。

由紅移現象分析結果來看，TiO<sub>2</sub>-5hr 的吸收波長大約是 425 nm，TiO<sub>2</sub>-2hr 約為 420 nm，皆比未改質的 P25 (410 nm) 大，而 TiO<sub>2</sub>-1hr 為 410 nm，則與未改質的 P25 差不多，顯示鍛燒時間越長，紅移現象逐漸明顯。

### 參考文獻

1. Yan, M., F. Chen, J. Zhang, and M. Anpo (2005) Preparation of Controllable Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 8673-8678.
2. 林有銘 (民 95)，功能性奈米光觸媒，科學發展。
3. Seery, M. K., R. George, P. Floris, and S. C. Pillai (2007) Silver Doped Titanium Dioxide Nanomaterials for Enhanced Visible Light Photocatalysis, *J. Photoch. Photobio. A.*, **189**, 25-263.
4. Armelao, L., D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, C. Maccato, E. Tondello, O. I. Lebedev, S. Turner, G. V. Tendeloo, C. Sada, and U. L. Štangar (2009) Rational Design of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanosystems by a Combined RF-Sputtering/Sol-Gel Approach, *Chemphyschem.*, **10**, 3249-3259.
5. Damm, C., and G. Israel (2007) Photoelectric Properties and Photocatalytic Activity of Silver-Coated Titanium Dioxides, *Dyes. Pigments.*, **75**, 612-618.
6. Parkin, I. P., and R. G. Palgrave (2005) Self-Cleaning Coatings, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1689-1695.
7. Kishore, R., S. N. Singh, and B. K. Das (1997) Screen Printed Titanium Oxide and PECVD Silicon Nitride as Antireflection Coating on Silicon Solar Cells, *Renew. Energ.*, **12**, 131-135.
8. Keshmiri, M., M. Mohseni, and T. Troczynski (2004) Development of Novel TiO<sub>2</sub> Sol-Gel-Derived Composite and its Photocatalytic Activities for Trichloroethylene Oxidation, *Appl. Catal. B-Environ.*, **53**, 209-219.
9. Martinelli, G., M. C. Carotta, E. Traversa, G. Ghiotti (1999) Thick-Film Gas Sensors Based on Nano-Sized Semiconducting Oxide Powders, *Mrs. Bull.*, **24**, 30-36.
10. Vydianathan, K., G. Nuesca, G. Peterson, E. T. Eisenbraun, A. E. Kaloyeros, J. J. Sullivan, and B. Han (2001) Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Titanium Oxide for Microelectronics Applications, *J. Mater. Res.*, **16**, 1838-1849.
11. Wever, D. J., A. G. Veldhuizen, J. de Vries, H. J. Busscher, D. R. A. Uges, and J. R. van Horn (1998) Electrochemical and Surface Characterization of a Nickel-Titanium Alloy, *Biomaterials*, **19**, 761-769.
12. 高濂 (民 93)，奈米光觸媒，五南出版社。
13. 呂宗昕 (民 92)，圖解奈米科技與光觸媒，商周出版。
14. Sung-Suh, Hyung Mi, Jae Ran Choi, Hoe Jin Hah, Sang Man Koo, and Young Chan Bae (2004) Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO<sub>2</sub> under visible and UV light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **163**, 37-44.
15. Vamathevan, V., R. Amal, D. Beydoun, G. Low, and S. McEvoy (2002) Photocatalytic Oxidation of Organics in Water Using Pure and Silver-Modified Titanium Dioxide Particles, *J. Photochem. Photobiol. A.* **148**, 233-245
16. Chen, C., H. Bai, S. Chang, C. Chang, C. Chen, and W. Den, (2007) Preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst by Atmospheric Pressure Plasma Process for VOCs Decomposition under UV and Visible Light Sources, *J. Nanopart. Res.* **9**, 365-375
17. Harizanov, O., T. Ivanova, and A. Harizanova (2001) Study of Sol-Gel TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-MnO Obtained from a Peptized Solution, *Mater. Lett.* **49**, 165-171
18. Batzill, M., E. H. Morales, and U. Diebold (2006) Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO<sub>2</sub> Rutile and Anatase, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026103/1-4

19. Diwald, O., T. L. Thompson, T. Zubkov, E. G. Goralski, S. D. Walck, and J. T. Yates (2004) Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile  $\text{TiO}_2(110)$  in Visible Light, *J. Phys. Chem.*, **108**, 6004-6008
20. Gandhe, A. R., and J. B. Fernandes (2005) A simple method to synthesize N-doped rutile titania with enhanced photocatalytic activity in sunlight, *J. Solid State Chem.*, **178**, 2953-2957
21. Valentin, C. D., E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, and E. Giamello (2007) N-doped  $\text{TiO}_2$ : Theory and experiment, *Chem. Phys.* **339**, 44-56, 2007.
22. Zhao, Y., X. Qiu, and C. Burda (2008) The Effects of Sintering on the Photocatalytic Activity of N-Doped  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles, *Chem. Mater.* **20**, 2629–2636
23. 陳益國(民 92), 二氧化鈦光觸媒奈米粉墨之製備及光催化效果之研究, 國立雲林科技大學化學工程學系碩士論文。
24. 鄭智鴻(民 95), 量身訂做的二氧化鈦光觸媒之合成及應用, 國立成功大學化學工程系碩士論文。
25. Anderson, M. A., A. Yamazaki-Nishida, S. Cervera-March, (1993) Photodegradation of trichloroethylene in the gas phase using  $\text{TiO}_2$  porous ceramic membranes, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air* **820**, 405-420.